

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2002336356
PUBLICATION DATE : 26-11-02

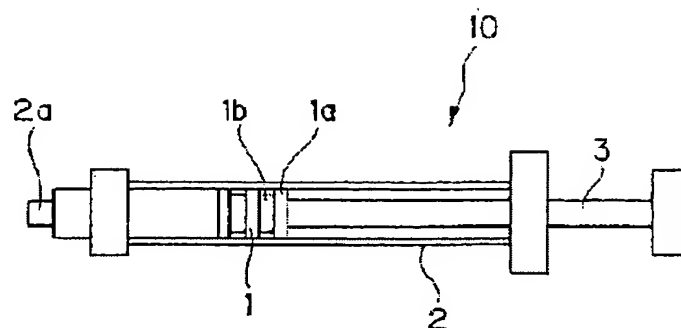
APPLICATION DATE : 14-05-01
APPLICATION NUMBER : 2001143353

APPLICANT : HITACHI CABLE LTD;

INVENTOR : ASAI TAKAYASU;

INT.CL. : A61M 5/31 C08J 3/28 C08L 27/18

TITLE : TIP SEALING MEMBER FOR
MICROSYRINGE



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a tip seal for a microsyringe improved in wear resistance.

SOLUTION: The tip seal 2 of the microsyringe 10 is composed of a fluoro-resin molding formed by a fluoro-resin composition prepared by mixing a reformed fluoro-resin formed by irradiating a fluoro-resin (I) with ionization radiation at an irradiation dose from 1 KGy to 10 MGy under an inert gaseous atmosphere of an oxygen concentration below 10 Torr and in the state heated to its melting point or above and an unreformed fluoro-resin (II) at a prescribed ratio.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-336356

(P2002-336356A)

(43)公開日 平成14年11月26日(2002.11.26)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
A 6 1 M 5/31		A 6 1 M 5/31	4 C 0 6 6
C 0 8 J 3/28	C E W	C 0 8 J 3/28	C E W 4 F 0 7 0
C 0 8 L 27/18		C 0 8 L 27/18	4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2001-143353(P2001-143353)

(22)出願日 平成13年5月14日(2001.5.14)

(71)出願人 000005120

日立電線株式会社

東京都千代田区大手町一丁目6番1号

(72)発明者 大内 勝明

茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立
電線株式会社日高工場内

(72)発明者 草野 広男

茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立
電線株式会社日高工場内

(74)代理人 100071526

弁理士 平田 忠雄

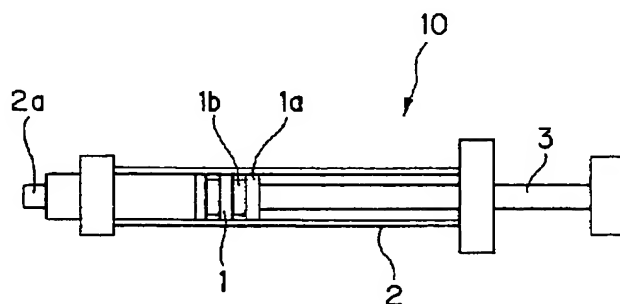
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 マイクロシリンジ用チップシール部材

(57)【要約】

【課題】耐摩耗性を向上させたマイクロシリンジ用のチップシールを提供することを目的とする。

【解決手段】マイクロシリンジ10のチップシール2は、ふっ素樹脂(I)に酸素濃度10torr以下の不活性ガス雰囲気下で、かつ、その融点以上に加熱された状態で電離性放射線を照射線量1KGyから10MGyの範囲で照射してなる改質ふっ素樹脂と、未改質のふっ素樹脂(II)を所定の割合で混合したふっ素樹脂組成物によって形成されたふっ素樹脂成形体によって構成される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ふっ素樹脂（I）に酸素濃度10 to r以下の不活性ガス雰囲気下で、かつ、その融点以上に加熱された状態で電離性放射線を照射線量1 K G yから10 M G yの範囲で照射してなる改質ふっ素樹脂と、未改質のふっ素樹脂（II）を所定の割合で混合したふっ素樹脂組成物によって形成されたふっ素樹脂成形体によって構成したことを特徴とするマイクロシリンジ用チップシール部材。

【請求項2】 前記ふっ素樹脂（I）は、テトラフルオロエチレン系重合体であることを特徴とする請求項1記載のマイクロシリンジ用チップシール部材。

【請求項3】 前記ふっ素樹脂（II）は、テトラフルオロエチレン系重合体であることを特徴とする請求項1記載のマイクロシリンジ用チップシール部材。

【請求項4】 前記ふっ素樹脂成形体は、改質ふっ素樹脂を10～90重量%と、未改質のふっ素樹脂（II）を90～10%の割合で含有することを特徴とする請求項1記載のマイクロシリンジ用チップシール部材。

【請求項5】 前記ふっ素樹脂（I）の電離性放射線の照射前の結晶化熱量は、50 J/g以下であることを特徴とする請求項1記載のマイクロシリンジ用チップシール部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、マイクロシリンジのチップシール、特に、耐摩耗性に優れたチップシールに関する。

【0002】

【従来の技術】従来のマイクロシリンジは、プランジャーの往復運動によりシリンジ内にガス・液体を吸引し、また、吸引したガス・液体を排出する。従来のプランジャー先端のチップシールは、気密性を保つためにふっ素樹脂（テトラフルオロエチレン系重合体（PTFE））が使用されている。

【0003】しかし、従来のふっ素樹脂のチップシールによると、プランジャーの往復運動に伴い、チップシール外周が削られてふっ素樹脂の摩擦粉が発生するため、気密性が短期間で低下するという問題があった。

【0004】そこで、ふっ素樹脂の耐摩耗性を向上させるために、ガラス粉、カーボン等の充填剤を混合する方策がとられることがある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来のチップシールによると、充填剤を混合しているため、この充填剤がシリンジ内周面（ガラス）を損傷させて気密性の低下を引き起こすという問題がある。

【0006】したがって、本発明は、シリンジ内周面（ガラス）を損傷させることなく耐摩耗性を向上させた

マイクロシリンジ用のチップシールを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記目的を達成するために、ふっ素樹脂（I）に酸素濃度10 to r以下の不活性ガス雰囲気下で、かつ、その融点以上に加熱された状態で電離性放射線を照射線量1 K G yから10 M G yの範囲で照射してなる改質ふっ素樹脂と、未改質のふっ素樹脂（II）を所定の割合で混合したふっ素樹脂組成物によって形成されたふっ素樹脂成形体によって構成したマイクロシリンジ用チップシール部材を提供することを特徴とする。

【0008】ふっ素樹脂（I）およびふっ素樹脂（II）として、テトラフルオロエチレン系重合体であるマイクロシリンジ用チップシール部材を提供することを特徴とする。

【0009】改質ふっ素樹脂を10～90重量%と、未改質のふっ素樹脂（II）を90～10%の割合で含有することを特徴とする。未改質のふっ素樹脂（II）の配合量が多くなると摩擦係数が低くなり、摩耗量が増大するためである。

【0010】ふっ素樹脂（I）の電離性放射線の照射前の結晶化熱量は、50 J/g以下であることを特徴とする。50 J/g以上となると耐摩耗性が低下することとなるからである。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明に使用されるふっ素樹脂（I）およびふっ素樹脂（II）としては、テトラフルオロエチレン系重合体（PTFE）が挙げられる。このテトラフルオロエチレン系重合体の中には、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）、ヘキサフルオロプロピレン、（パーフルオロアルキル）エチレン、あるいはクロロトリフルオロエチレン等の共重合性モノマーに基づく重合単位を1モル%以上含有するものも含まれる。また上記共重合体形式のふっ素樹脂の場合、その分子構造の中に少量の第3成分を含んでいてもよい。

【0012】本発明において、電離性放射線の照射前のふっ素樹脂の結晶化熱量は、50 J/g以下であることが好ましく、50 J/g以上となると耐摩耗性が低下することになる。なお、本発明における結晶化熱量は、50～360℃の間で10℃/minで昇温、降温を2回繰り返す、2回目の降温時のDSC曲線のベースラインとピークに囲まれたピーク面積から求めたものである。

【0013】本発明のマイクロシリンジ用チップシール部材を得るための具体的な方法としては、電離性放射線を照射した改質ふっ素樹脂と未照射のふっ素樹脂粉末またはペレットの混合物を加圧成形する方法、ふっ素樹脂と他の耐熱性材料と混合し、これをチップシールの形状に成形する方法を挙げることができる。

【0014】電離性放射線としては、γ線、電子線、X

線、中性子線あるいは高エネルギーイオン等が使用される。電離性放射線の照射は酸素不在のもとで行うことが好ましい。またその照射線量は、1 K Gy ~ 10 M Gy の範囲内であることが望ましい。さらに、ふっ素樹脂の低摩擦性、および耐荷重特性を改善する観点からすると、この電離性放射線のより好ましい照射線量は、10 K Gy ~ 1500 K Gy である。

【0015】電離性放射線量の照射を行うに際しては、ふっ素樹脂をその結晶融点以上に加熱しておく必要がある。すなわち、例えば、ふっ素樹脂としてテトラフルオ

ロエチレン系重合体を使用する場合には、この材料の結晶融点である327℃よりも高い温度にふっ素樹脂を加熱した状態で電離性放射線を照射することが望ましい。

【0016】ふっ素樹脂をその結晶融点以上に加熱することは、ふっ素樹脂を構成する主鎖の分子運動を活発化させることになり、その結果、分子間の架橋反応を高率良く促進させることが可能となる。但し、過度の加熱は、逆に分子主鎖の切断と分解を招くようになるので、このような解重合現象の発生を抑制する意味合いから、過熱温度は、ふっ素樹脂の結晶融点よりも10~30度

高い範囲内に抑えるべきである。

【0017】

【実施例】マイクロシリンジ10は、図1に示すようなものであり、ガラス等で作製した中空円筒状のシリンジ2にプランジャー3が挿入されたものである。プランジャー3の先端部は、シリンジ内周と接し気密性を保つためにチップシール1が取り付けられている。チップシール1は、最終的には型に入れて成形される。チップシール1は、シリンジ内周を摺動する大径部1aと縮径された細径部1bが形成され気密性の完全と操作性の向上を図っている。なお、シリンジの先端部2aに注入針が取り付けられる。

【0018】成形前の試料試験のために以下のようにして改質ふっ素樹脂を含有する樹脂を得た。

【0019】(実施例1、2) テトラフルオロエチレン系重合体モルディングパウダー(商品名: G-163、旭硝子社製、平均粒径40μm、比重2.16)に対し、酸素濃度1 torr、窒素濃度800 torrの雰囲気下、350℃の加熱温度のもとで電子線(加速速度2 MeV)を照射線量100 K Gy 照射して改質ふっ素樹脂を得た。この改質ふっ素粉末を平均粒径が約20μmとなるまでジェットミルで粉碎し、これに未照射のふっ素樹脂粉末(テトラフルオロエチレン系重合体モルディングパウダー(商品名: G-163、旭硝子社製、平均粒径40μm、比重2.16))を20重量%

で50mm(縦)×50mm(横)×10mm(厚さ)のブロックを得た。

【0020】(実施例3) 実施例1と同様の改質ふっ素樹脂粉末(ジェットミルで粉碎したもの)30重量%、グラファイト(ロザン社製US10)を10重量%、実施例1と同様の未照射のふっ素樹脂粉末を60重量%含有するように配合し、ミキサーで混合した後、300℃で12時間熱処理し、高温揮発成分を除去した。この混合粉末を金型に充填して500 kg/cm²で加圧して予備成形を行い、電気炉中で350℃~400℃の温度で焼成して50mm(縦)×50mm(横)×10mm(厚さ)のブロックを得た。

【0021】(実施例4) テトラフルオロエチレン系重合体モルディングパウダー(商品名: G-163、旭硝子社製、平均粒径40μm、比重2.16)に対し、酸素濃度1 torr、窒素濃度800 torrの雰囲気下、350℃の加熱温度のもとで電子線(加速速度2 MeV)を照射線量500 K Gy 照射して改質ふっ素樹脂を得た。この改質ふっ素粉末を平均粒径が約20μmとなるまでジェットミルで粉碎し、これに未照射のふっ素樹脂粉末(テトラフルオロエチレン系重合体モルディングパウダー(商品名: G-163、旭硝子社製、平均粒径40μm、比重2.16))を20重量%含有するように配合し、ミキサーで混合した後、300℃で12時間熱処理し、高温揮発成分を除去した。この混合粉末を金型に充填して500 kg/cm²で加圧して予備成形を行い、電気炉中で350℃~400℃の温度で焼成して50mm(縦)×50mm(横)×10mm(厚さ)のブロックを得た。

【0022】(比較例1) テトラフルオロエチレン系重合体モルディングパウダー(商品名: G-163、旭硝子社製、平均粒径40μm、比重2.16)を金型に充填して500 kg/cm²で加圧して予備成形を行い、電気炉中で350℃~400℃の温度で焼成して50mm(縦)×50mm(横)×10mm(厚さ)のブロックを得た。

【0023】(比較例2) テトラフルオロエチレン系重合体モルディングパウダー(商品名: G-163、旭硝子社製、平均粒径40μm、比重2.16)に対し、酸素濃度1 torr、窒素濃度800 torrの雰囲気下、350℃の加熱温度のもとで電子線(加速速度2 MeV)を照射線量0.1 K Gy 照射して改質ふっ素樹脂を得た。この改質ふっ素粉末を平均粒径が約20μmとなるまでジェットミルで粉碎し、これに未照射のふっ素樹脂粉末(テトラフルオロエチレン系重合体モルディングパウダー(商品名: G-163、旭硝子社製、平均粒径40μm、比重2.16))を20重量%含有するように配合し、ミキサーで混合した後、300℃で12時間熱処理し、高温揮発成分を除去した。この混合粉末を金型に充填して500 kg/cm²で加圧して予備成

形を行い、電気炉中で350℃～400℃の温度で焼成して50mm（縦）×50mm（横）×10mm（厚さ）のブロックを得た。

【0024】（比較例3）実施例1と同様の改質ふっ素樹脂粉末（ジェットミルで粉碎したもの）5重量%、実施例1と同様の未照射のふっ素樹脂粉末を95重量%含有するように配合し、ミキサーで混合した後、300℃で12時間熱処理し、高温揮発成分を除去した。この混合粉末を金型に充填して500kg/cm²で加圧して予備成形を行い、電気炉中で350℃～400℃の温度で焼成して50mm（縦）×50mm（横）×10mm（厚さ）のブロックを得た。

【0025】表1に実施例および比較例のチップシールの摩擦係数および摩耗係数を測定した試験結果を示す。試験は、スラスト型摩擦摩耗試験装置を使用し、SUS304製の円筒状リング（外径25.4mm、内径2

	摩擦係数	摩耗係数
実施例1	0.31	0.42
実施例2	0.33	0.28
実施例3	0.38	0.35
実施例4	0.38	0.14
比較例1	0.25	異常摩耗
比較例2	0.25	異常摩耗
比較例3	0.28	68

【0028】表1から明らかなように、比較例のいずれもが異常摩耗若しくは大きな摩耗深さを示しているのに対し、本発明によるチップシールに用いるふっ素樹脂成形体の場合には、いずれも良好な潤滑性を裏付ける低い摩擦係数のもと、優れた対摩耗性を有していることが認められる。

【0029】図2は、JIS K 7218に準拠したリング・オン・ディスク試験による耐摩耗性の評価試験の結果を示すものである。この評価試験は、固定用リング10万回ブランジャーを往復させた後の製品評価

	従来のPTFE	本発明品
耐摩耗性	×	○
カスの発生状況	×	○
気密性	×	○

評価 ○：良好 △：やや悪い ×：悪い

【0030】表2は、10万回の耐久試験の結果を示す表である。これによれば、本発明品の方が、従来のテトラフルオロエチレン系重合体に比べて、耐摩耗性、カス（樹脂粉）の発生および気密性に優れていることが判る。

【0031】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のマイクロシリンジ用チップシールによれば、改質ふっ素樹脂と、未改質のふっ素樹脂を含有するふっ素樹脂成形体によつ

0.6mm、平均粗さ0.2μm）により各実施例および各比較例のそれぞれの被試験体に対し2.5kg/cm²の圧力を加え、速度0.5m/secの条件のもとに行った。このときの圧力と速度の乗数値は、1.25kg・m/cm²・secであった。

【0026】試験時間50時間後の被試験シートの重量減少を測定した後、この被試験シートの減少重量を減少容量に換算し、これを円筒状リングの接触面積で除して摩耗深さを算出した。

【0027】摩耗係数K（m・sec/MPa/m/hr×10⁶）は、W=KPV Tの摩耗の関係式により求めた。なお、式中Wは摩耗深さ（m）、Pは荷重（MPa）、Vは速度（m/sec）、Tは時間（hr）である。

【表1】

グ20の下端にリング状のサンプル21を取り付け、荷重Pを上から掛けて周速Vで回転する相手材22に圧接させてサンプル21の摩耗量を測定するものである。これによれば、相手材がステンレス鋼であってもアルミニウムであっても、本発明品の方が、従来のテトラフルオロエチレン系重合体に比べて、耐摩耗性に優れていることが判る。

【表2】

て構成したため、耐摩耗性に優れたチップシールを得ることができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のチップシールを用いたマイクロシリンジを示す図である。

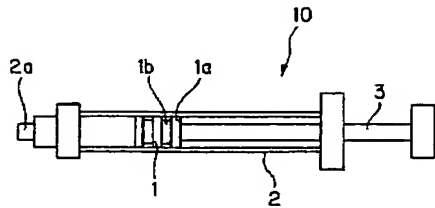
【図2】 本発明のチップシールに用いられるふっ素樹脂の耐摩耗性を示す図である。

【符号の説明】

1 チップシール

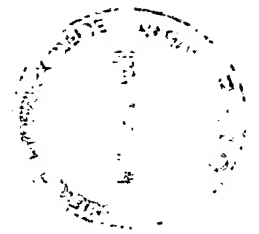
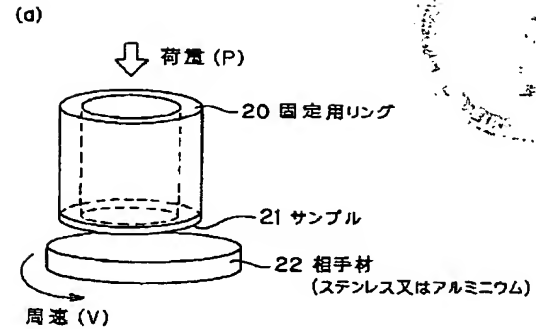
- 2 シリンジ (ガラス管)
3 プランジャー

【図 1】

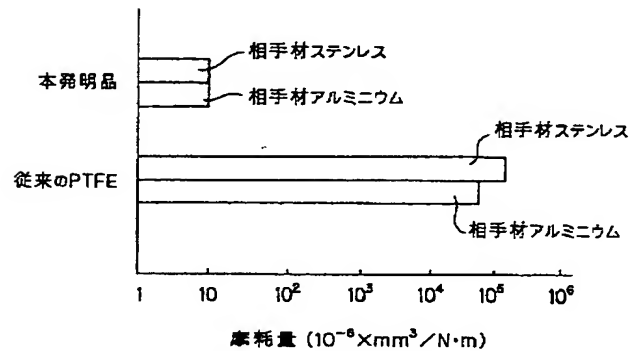


- 10 マイクロシリンジ

【図 2】



(b)



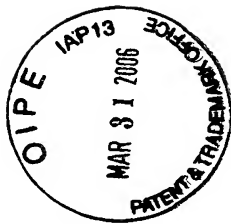
フロントページの続き

(72)発明者 浅野 健次
茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立
電線株式会社総合技術研究所内

(72)発明者 山本 康彰
茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立
電線株式会社総合技術研究所内

(72)発明者 浅井 孝康
茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立
電線株式会社日高工場内

Fターム(参考) 4C066 AA09 BB01 CC01 DD08 EE14
FF05 HH14 PP02
4F070 AA24 AB09 AB11 BB02 FA06
HA04 HB01 HB14
4J002 BD15W BD15X



THIS PAGE BLANK (USPTO)